

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2005-0041033
Application Number

출원년월일 : 2005년 05월 17일
Filing Date MAY 17, 2005

출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2010년 10월 26일



특허청

COMMISSIONER



◆ This certificate was issued by Korean Intellectual Property Office. Please confirm any forgery or alteration of the contents by an issue number or a barcode of the document below through the KIPOnet- Online Issue of the Certificates' menu of Korean Intellectual Property Office homepage (www.kipo.go.kr). But please notice that the confirmation by the issue number is available only for 90 days.

【서지사항】

【서류명】	보정서
【보정구분】	명세서등 보정
【제출처】	특허청장
【제출인】	
 【명칭】	주식회사 엘지화학
 【출원인코드】	1-2001-013456-3
 【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
 【명칭】	유미특허법인
 【대리인코드】	9-2001-100003-6
 【지정된변리사】	이정희
 【포괄위임등록번호】	2002-070355-6
【사건의 표시】	
 【출원번호】	10-2005-0041033
【제출원인이 된 서류의 발송번호】	9-5-2007-0590578-85
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
 【보정대상항목】	별지와 같음
 【보정방법】	별지와 같음
 【보정내용】	별지와 같음

【취지】 위와 같이 특허청장(특허심판원장, 심판장)에게 제출합니다.

대리인

유미특허법인 (인)

【수수료】

【보정료】 3,000원

【추가심사청구료】 0원

【기타 수수료】 0원

【합계】 3,000 원

【보정서】

【보정대상항목】 청구항 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 1】

- a) 전극기재,
- b) 활물질,
- c) 도전재, 및
- d) 상기 전극기재에 활물질, 및 도전재를 부착시키는 폴리일렉트롤라이트 (polyelectrolyte)를 포함하고,

상기 전극기재의 표면에 폴리일렉트롤라이트에 의해 부착된 활물질층, 및 도전재층을 포함하며, 상기 활물질층 및 도전재층은 적어도 1회 교대로 배열된 형태인 전극.

【보정대상항목】 청구항 3

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 3】

제2항에 있어서,

i) 상기 수용성 고분자는 젤라틴, 암모늄그룹을 가지는 폴리아크릴레이트, 및 알부민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

ii) 상기 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 아미노아크릴레이트의 염 또는 4급 생성물의 공중합체, 및 암모늄그룹 또는 치환된 암모늄 그룹을 포함하는 다른 폴리일렉트롤라이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

iii) 상기 비대전 수용성 거대분자는 아가(agar), 전분(starch), 펙틴(pectin), 및 덱스트란(dextran)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 다당류(polysaccharides), 알긴산 등과 같은 슈거폴리머(sugar polymer), 폴리아크릴아미드(polyacrylamides), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidones), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohols), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycols), 폴리에틸렌글리콜 에테르(polyethylene glycol ether), 에피클로로히드린이미다졸 부가물(epichlorohydrin-imidazole adduct), 및 폴리비닐이미다졸(polyvinyl imidazoles)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

iv) 상기 음이온으로 대전된 고분자는 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 인산폴리비닐(polyvinylphosphoric acid)로 이루어진 군에서 선택되는 폴리카르복시산의 알칼리염, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염(sodium salts of carboxymethylcellulose), 알긴산의 나트륨염(sodium salts of alginic acid), 및 만누론산(mannuronic acid)과 글루쿠론산(glucuronic acid)의 공중합체(a copolymer of and)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 전극.

【보정대상항목】 청구항 4

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 청구항 5

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 활물질층은 10 nm 내지 10 μm 의 두께를 가지고, 상기 도전재층은 10 nm 내지 5 μm 의 두께를 가지는 것인 전극.

【보정대상항목】 청구항 13

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 13】

SIC 코팅 방법을 이용하여 전극기재의 표면 위에 활물질층, 도전재층, 또는 활물질과 도전재의 혼합층을 코팅하는 단계를 포함하고,

상기 SIC 코팅방법은 a) 제1용매와 폴리일렉트롤라이트를 포함하는 전처리 용액으로 전극기재의 표면을 처리하는 단계; 및 b) 상기 표면처리된 전극기재를 i) 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물, ii) 제2용매, iii) 계면활성제, 및 iv) 전해질을 포함하는 분산액으로 처리하는 단계

를 포함하는 것인 전극의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 17

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 청구항 18

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 18】

제13항에 있어서, 상기 폴리일렉트롤라이트는

i) 수용성 고분자,

ii) 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트,

iii) 비대전 수용성 거대분자, 및

iv) 음이온으로 대전된 고분자

로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 물질인 전극의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 19

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 19】

제13항에 있어서,

i) 상기 수용성 고분자는 젤라틴, 암모늄그룹을 가지는 폴리아크릴레이트, 및 알부민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

ii) 상기 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 아미노아크릴레이트의 염 또는 4급 생성물의 공중합체, 및 암모늄그룹 또는 치환된 암모늄 그룹을 포함하는 다른 폴리일렉트롤라이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

iii) 상기 비대전 수용성 거대분자는 아가(agar), 전분(starch), 펙틴(pectin), 및 덱스트란(dextran)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 다당류(polysaccharides), 알긴산 등과 같은 슈거폴리머(sugar polymer), 폴리아크릴아미드(polyacrylamides), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidones), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohols), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycols), 폴리에틸렌글리콜 에테르(polyethylene glycol ether), 에피클로로히드린이미다졸 부가물(epichlorohydrin-imidazole adduct), 및 폴리비닐이미다졸(polyvinyl imidazole s)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

iv) 상기 음이온으로 대전된 고분자는 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 인산폴리비닐(polyvinylphosphoric acid)로 이루어진 군에서 선택되는 폴리카르복시산의 알칼리염, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염(sodium salts of carboxymethylcellulose), 알긴산의 나트륨염(sodium salts of alginic acid), 및 만누론산(mannuronic acid)과 글루쿠론산(glucuronic acid)의 공중합체(a copolymer of and)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상

인 전극의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 20

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 20】

제13항에 있어서, 상기 전처리 용액은 상기 폴리일렉트롤라이트를 0.001 중량% 내지 10 중량%로 포함하는 것인 전극의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 21

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 21】

제13항에 있어서, 상기 분산액은 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물 0.05 g/L 내지 10 g/L, 계면활성제 10 mM/L 내지 100 mM/L, 및 전해질 0.01 mole/L 내지 0.1 mole/L 를 포함하는 것인 전극의 제조방법.

출원번호: 10-2005-0041033

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2005.05.17
【발명의 국문명칭】	전극 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	ELECTRODE, AND METHOD FOR PREPARING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	김원호
【포괄위임등록번호】	2002-070355-6
【발명자】	
【성명】	클라우스 베르너 라이트너
【성명의 영문표기】	KLAUS WERNER LEITNER
【주소】	쇼에르겔가세 82, A-8010 그라츠, 오스트리아
【주소의 영문표기】	Schoergelgasse 82, A-8010 Graz, AUSTRIA
【국적】	AT
【발명자】	

출원번호: 10-2005-0041033

【성명】	쥬르겐 오토 베센하르트
【성명의 영문표기】	JUERGEN OTTO BESENHARD
【주소】	쥬세르탈가세 62, A-8010 그라츠, 오스트리아
【주소의 영문표기】	Zusertalgasse 62, A-8010 Graz, AUSTRIA
【국적】	AT
【발명자】	
【성명】	카이-크리스티안 뮐러
【성명의 영문표기】	KAI-CHRISTIAN MOELLER
【주소】	브로크만가세 93, A-8010 그라츠, 오스트리아
【주소의 영문표기】	Brockmanngasse 93, A-8010 Graz, Austria
【국적】	AT
【발명자】	
【성명】	마틴 빈터
【성명의 영문표기】	MARTIN WINTER
【주소】	리아-테레지아-스트라세 36, A-8072 페르티츠, 저머니
【주소의 영문표기】	Maria-Theresia-Strasse 36, A-8072 Fernitz, GERMANY
【국적】	DE
【발명자】	
【성명】	이기영
【성명의 영문표기】	LEE, KI YOUNG
【주민등록번호】	580101-1XXXXXX
【우편번호】	305-350

출원번호: 10-2005-0041033

【주소】 대전 유성구 가정동 236-2 KIT 교수 아파트 14동 202호

【국적】 KR

【발명자】

【성명】 박성용

【성명의 영문표기】 PARK, SEONG YONG

【주민등록번호】 690315-1XXXXXX

【우편번호】 305-340

【주소】 대전 유성구 도룡동 LG 사원아파트 9동 103호

【국적】 KR

【발명자】

【성명】 한중희

【성명의 영문표기】 Han, Joong Hee

【주소】 디트리히스타인플라츠 5/1/6, A-8010 그라츠, 오스트리아

【주소의 영문표기】 Dietrichsteinplatz 5/1/6, A-8010 Graz Austria

【국적】 AT

【발명자】

【성명】 베른하르트 로베르트 골라스

【성명의 영문표기】 Bernhard Robert Gollas

【주소】 산트가세 17/15, A-8010 그라츠, 오스트리아

【주소의 영문표기】 Sandgasse 17/15, A-8010 Graz, Austria

【국적】 AT

【우선권 주장】

출원번호: 10-2005-0041033

【출원국명】 US
【출원종류】 특허
【출원번호】 60/571,842
【출원일자】 2004.05.17
【증명서류】 미첨부

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】 0 면 38,000 원
【가산출원료】 35 면 0 원
【우선권주장료】 1 건 20,000 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 58,000 원

【첨부서류】 1. 우선권증명서류 번역문[추후제출]_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 전극, 및 기판유도응결(substrate induced coagulation, SIC) 코팅법을 이용하여 활물질과 도전재를 층으로 형성시키는 전극의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 전극은 SIC 코팅방법으로 제조되어 얇은 두께의 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물의 층을 형성할 수 있으며, 이로부터 제조되는 전지의 특성도 우수한 장점을 가진다. 또한 SIC 코팅방법을 이용한 전극의 제조방법은 점도를 조절할 필요가 없으며, 전극의 코팅 두께를 수 nm 크기에서 수 μm 크기까지 자유자재로 조절이 용이하고, 습도가 통제된 분위기를 요구하지 않으므로, 공정이 편리한 장점을 가진다.

【대표도】

도 1

【색인어】

전극, SIC 코팅, 활물질, 도전재, 폴리일렉트롤라이트

【명세서】

【발명의 명칭】

전극 및 이의 제조방법 {ELECTRODE, AND METHOD FOR PREPARING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

- [0001] 도 1은 본 발명의 전극의 제1 구체예를 나타낸 단면도.
- [0002] 도 2는 본 발명의 전극의 제2 구체예를 나타낸 단면도.
- [0003] 도 3은 본 발명의 전극을 포함하는 리튬이차전지의 부분분해사시도.
- [0004] 도 4는 SIC 코팅방법을 이용한 본 발명의 전극의 제조공정을 나타낸 공정도.
- [0005] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 전극의 사이클릭 볼타모그램 (cyclic voltammogram) ($v = 50 \mu V s^{-1}$).
- [0006] 도 6은 실시예 1의 전극을 포함하는 전지에 대하여 0.1 C-rate 로 측정한 정전류 사이클링 측정 그래프.
- [0007] 도 7은 실시예 1의 전극을 포함하는 전지에 대하여 10.0 C-rate 로 측정한 정전류 사이클링 측정 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

[0008] [산업상 이용분야]

[0009] 본 발명은 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 전극, 및 기판유도응결(SIC) 코팅법을 이용하여 활물질과 도전재를 층으로 형성시키는 전극의 제조방법에 관한 것이다.

[0010] [종래기술]

[0011] 전지, 슈퍼커패시터, 또는 연료전지 등과 같은 전기 소자는 전기화학적인 반응에 의해 전류를 발생시키는 전극을 포함하고 있다.

[0012] 통상적인 전극은 양극 또는 음극의 특성을 부여하는 활물질과 도전성을 향상시키기 위한 도전재를 포함하며, 상기 활물질과 도전재가 혼합되어 바인더에 의해 집전체에 부착된 형태를 가진다.

[0013] 일반적으로 전극에 활물질 및 도전재층을 형성시키는 방법은 활물질과 도전재를 바인더와 함께 용매에 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체의 표면에 직접 도포하는 방법으로 제조되었다.

[0014] 그러나, 종래의 슬러리 도포 방식으로 제조되는 전극은 바인더를 이용하여 활물질과 도전재를 물리적으로 부착시키는 방식이기 때문에 바인더 내에 묻혀버리는 활물질 및 도전재가 존재하게 되고, 활물질 또는 도전재 입자 간의 접촉성이 떨어져 고성능 전기 소자의 개발에 적합하지 못하다.

[0015] 또한, 종래의 전극 제조에 있어서, 가장 보편적으로 사용되는 바인더는 폴리

출원번호: 10-2005-0041033

비닐리덴플루오라이드(PVDF)이고, 이러한 바인더를 용해시키기 위해 사용되는 용매는 인체에 유해한 N-메틸피롤리돈(NMP)이다. 그러나, 상기 NMP는 끓는점(b.p.)이 높기 때문에 건조 공정을 통해 휘발시키는 과정에서 전극 제조 공정비용을 증가시키며, 전지 특성을 저하시킬 우려가 있다.

[0016] 또한, 종래의 슬러리코팅을 이용한 전극 제조방법은 슬러리 코팅 두께를 조절하기가 힘들고, 습도가 통제된 분위기를 요구하기 때문에, 공정에 많은 주의가 요하게 된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

[0017] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 활물질층, 도전재층, 또는 이들의 혼합층을 얇고 균일하게 코팅함으로써, 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 전극을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 다른 목적은 기판유도응결(SIC)(이하 'SIC') 코팅법을 이용하여 전극기재 위에 활물질과 도전재를 코팅하는 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 a) 전극기재, b) 활물질, c) 도전재, 및 d) 상기 전극기재에 활물질, 및 도전재를 부착시키는 폴리일렉트롤라이트(polyelectrolyte)를 포함하는 전극을 제공한다.

[0020] 본 발명은 또한, SIC 코팅 방법을 이용하여 SIC 코팅 방법을 이용하여 전극기재의 표면 위에 활물질층, 도전재층, 또는 활물질과 도전재의 혼합층을 코팅하는

출원번호: 10-2005-0041033

단계를 포함하는 전극의 제조방법을 제공한다.

[0021] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0022] 일반적으로 전기 소자에 포함되는 전극은 얇은 두께를 가질수록 더 나은 전기적 특성을 나타낸다. 하지만 전극에 포함되는 활물질과 도전재의 양이 일정 수준을 유지하여야 하기 때문에, 단순히 전극의 두께를 얇게 할 수는 없으며, 적정 수준의 활물질과 도전재를 포함하는 얇은 전극을 제조하기 위해서는 상기 활물질과 도전재를 보다 치밀하게 코팅할 수 있는 방법의 개발이 필요하다.

[0023] 본 발명자들은 W092/00315, "Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 143 (1998) 17", "Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 168 (2000) 23", 및 "Proceedings of The 12th International Seminar on Double Layer Capacitors, Florida Educational Seminars Inc. (2002)"에서 적은 양의 도전성 물질을 도입시킴으로써, 우수한 전도성을 가지는 복합체 물질을 제조할 수 있는 SIC 코팅방법을 제안한 바 있다.

[0024] 또한, US5,916,485는 파우더 상태의 부도체, 또는 약한 도체의 표면에 SIC 코팅방법을 이용하여 전도성 물질을 도입함으로써, 전도성 물질이 코팅된 전도성 복합체 입자를 제조하는 방법에 관하여 기재하고 있으며, US5,705,219는 부도체 기재의 표면 위에 SIC 코팅 방법을 이용하여 전도성 물질을 코팅하여 인쇄회로기판 등을 제조하는 방법에 관하여 기재하고 있다. 그러나, SIC 코팅방법을 이용하여 전극기재 위에 활물질과 도전재를 층으로 형성시킴으로써 전극을 제조한 예는 없었

다.

[0025] 본 발명의 전극은 일반적인 슬러리코팅방법으로 제조된 전극과 달리 활물질과 도전재층이 각각 층을 이루고 있으며, 일반적인 전극의 활물질층보다 치밀한 구조를 가지므로 얇은 두께로도 우수한 성능을 나타낸다.

[0026] 본 발명의 전극은 a) 전극기재, b) 활물질, c) 도전재, 및 d) 상기 전극기재에 활물질, 및 도전재를 부착시키는 폴리일렉트롤라이트를 포함한다.

[0027] 상기 전극기재는 특별히 한정되지 않으나, 통상적인 전극용 집전체인 것이 바람직하며, 티타늄, 알루미늄, 구리, 스테인레스스틸 및 ITO로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 집전체인 것이 더 바람직하다. 또한, 상기 집전체는 표면의 거칠기에 제한을 받지 않는다. 따라서, 본 발명의 전극은 거친 표면의 집전체와 매끄러운 표면의 집전체를 모두 전극기재로 포함할 수 있다.

[0028] 상기 활물질은 리튬티타네이트(lithium titanate), 리튬코발테이트(lithium colbaltate), 및 리튬망간네이트(lithium manganate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 활물질인 것이 바람직하며, 상기 활물질 중에서 티타늄, 코발트, 또는 망간의 일부가 다른 금속으로 치환된 형태일 수도 있다.

[0029] 다만, 상기 활물질은 평균입경 10 μm 이하의 입자인 것이 바람직하며, 평균입경 10 nm 내지 1 μm 의 입자인 것이 더 바람직하며, 100 nm 내지 200 nm의 입자인 것이 가장 바람직하다. 활물질의 평균입경이 10 μm 를 초과하는 경우에는 코팅효과가 감소한다.

출원번호: 10-2005-0041033

[0030] 상기 도전재는 전도성을 가지는 미세 분말 형태인 것이 바람직하며, 특별히 한정되지 않으나, 카본블랙, 및 활성탄소(activated carbon)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0031] 상기 폴리일렉트롤라이트는 통상적으로 전극의 제조에 사용되는 바인더와는 다른 개념으로 전극기재의 표면에 활물질, 및 도전재를 부착시키는 역할을 한다. 폴리일렉트롤라이트를 포함하는 전처리 용액으로 전극기재의 표면을 처리하면 폴리일렉트롤라이트가 전극기재의 표면에서 응집개시제의 역할을 하게 되며, 상기 폴리일렉트롤라이트와 활물질 또는 도전재 사이의 분자간력에 의하여 활물질, 및 도전재가 전극기재의 표면에 부착되는 것이다. 따라서, 전극 기재의 표면에 부착된 폴리일렉트롤라이트와 활물질 입자 또는 도전재의 응집력이 코팅 성능을 결정하는 중요한 인자이다.

[0032] 상기 폴리일렉트롤라이트는 i) 수용성 고분자, ii) 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트, iii) 비대전 수용성 거대분자, 및 iv) 음이온으로 대전된 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 물질인 것이 바람직하다.

[0033] 보다 구체적으로, 상기 i) 수용성 고분자로는 젤라틴, 암모늄그룹을 가지는 폴리아크릴레이트, 및 알부민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0034] 또한, 상기 ii) 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트로는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 아미노아크릴레이트의 염 또는 4급 생성물의 공중합체, 및 암

출원번호: 10-2005-0041033

모늄그룹 또는 치환된 암모늄 그룹을 포함하는 다른 폴리일렉트롤라이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0035] 이러한 형태의 화합물을 통상 '응집제(flocculants)'라고 하며, 대표적인 예로는 Superfloc(American Cyanamid), Etadurin(Akzo), Sedipur(BASF), Magnafloc(Allid Colloids), Nalcolyte(Nalco), Sanfloc(Sanyo), 또는 Separan(Dow Chemical) 등이 있다.

[0036] 또한, 상기 iii) 비대전 수용성 거대분자로는 아가(agar), 전분(starch), 펙틴(pectin), 및 덱스트란(dextran)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 다당류(polysaccharides), 알긴산 등과 같은 슈거폴리머(sugar polymer), 폴리아크릴아미드(polyacrylamides), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidones, polyvinylalcohols), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycols), 폴리에틸렌글리콜 에테르(polyethylene glycol ether), 에피클로로히드린이미다졸 부가물(epichlorohydrin-imidazole adduct), 및 폴리비닐이미다졸(polyvinyl imidazoles)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0037] 또한, 상기 iv) 음이온으로 대전된 고분자는 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 인산폴리비닐(polyvinylphosphoric acid)로 이루어진 군에서 선택되는 폴리카르복시산의 알칼리염, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염(sodium salts of carboxymethylcellulose), 알긴산의 나트륨염(sodium salts of alginic acid), 및 만누론산(mannuronic acid)과 글루쿠론산(glucuronic acid)의 공중합체(a copolymer of and)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

출원번호: 10-2005-0041033

[0038] 상기 폴리일렉트롤라이트에 의하여 활물질과 도전재가 부착되어 있는 전극은 전극기재의 표면에 활물질층과 도전재층이 1회 이상 교대로 배열되고, 상기 전극기재, 활물질층, 및 도전재층은 폴리일렉트롤라이트에 의해 부착된 것인 형태를 가질 수 있다.

[0039] 도 1은 전극기재(10), 폴리일렉트롤라이트(11), 활물질층(12), 폴리일렉트롤라이트(13), 및 도전재층(14)이 각각 층으로 적층된 본 발명의 전극의 제1 구체예(1)를 나타낸 단면도이다. 다만, 본 발명의 전극이 도 1의 형태로만 한정되는 것은 아니며, 활물질층과 도전재층의 적층 횟수 및 순서는 임의로 조절이 가능하다.

[0040] 다만, 상기 도 1과 같은 제1 구체예의 전극에 있어서, 상기 활물질층(12)은 10 nm 내지 10 μm 의 두께를 가지는 것이 바람직하고, 10 nm 내지 1 μm 의 두께를 가지는 것이 더 바람직하며, 100 nm 내지 200 nm의 두께를 가지는 것이 가장 바람직하다.

[0041] 또한, 상기 도전재층(14)은 10 nm 내지 5 μm 의 두께를 가지는 것이 바람직하고, 0.5 μm 내지 2 μm 의 두께를 가지는 것이 더 바람직하다.

[0042] 상기 활물질층의 두께가 10 nm 미만인 경우에는 전극으로서의 특성이 충분히 나타나지 못하며, 10 μm 를 초과하는 경우에는 충분한 부착성과 전극 용량을 나타내지 못한다. 또한, 도전재층의 두께가 10 nm 미만인 경우에는 도전성이 저하되어 전기적 특성이 감소되며, 5 μm 를 초과하는 경우에는 전극에 대한 부착성이 좋지 못하다.

출원번호: 10-2005-0041033

[0043] 본 발명의 전극은 또한, 폴리일렉트롤라이트에 의해 전극기재의 표면에 활물질과 도전재가 혼합된 하나의 이상의 층으로 부착된 형태를 가질 수도 있다. 도 2는 전극기재(20)의 표면에 폴리일렉트롤라이트(21), 활물질(23)과 도전재(24)의 혼합층(25), 폴리일렉트롤라이트(26), 및 활물질(27)과 도전재(28)의 혼합층(29)이 적층된 본 발명의 전극의 제2 구체예(2)를 나타낸 단면도이다.

[0044] 상기 도 2와 같은 제2 구체예의 전극에 있어서, 상기 활물질과 도전재의 혼합층(25, 29)은 10 nm 내지 10 μm 의 두께를 가지는 것이 바람직하며, 10 nm 내지 1 μm 의 두께를 가지는 것이 더 바람직하고, 100 nm 내지 200 nm의 두께를 가지는 것이 가장 바람직하다. 상기 혼합층의 두께가 10 nm 미만인 경우에는 전기적 특성이 감소되며, 10 μm 를 초과하는 경우에는 충분한 부착성과 전극 용량을 나타내지 못한다.

[0045] 본 발명의 전극은 활물질층, 도전재층, 또는 활물질과 도전재의 혼합층의 구조가 치밀하고, 얇은 두께로도 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있으므로, 전지, 슈퍼커패시터, 또는 연료전지용인 전극으로 사용되기에 적합하다.

[0046] 도 3은 본 발명의 전극을 포함하는 리튬 이차 전지의 일 예를 나타낸 부분분해 사시도이다. 리튬 이차 전지(3)는 음극(31), 양극(32), 상기 음극(31)과 양극(32) 사이에 배치된 세퍼레이터(33), 음극(31), 양극(32) 및 세퍼레이터(33)에 함침된 전해질, 원통상의 전지 용기(34)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지는, 음극(31), 양극(32) 및 세퍼레이터(33)를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(34)에 수납하여 구성될 수 있다. 본

출원번호: 10-2005-0041033

발명의 전극은 상기 리튬 이차 전지의 음극 및 양극에 사용될 수 있다.

[0047] 본 발명의 전극은 SIC 코팅방법을 이용하여 전극기재의 표면 위에 활물질층, 도전재층, 또는 활물질과 도전재의 혼합층을 코팅하는 방법으로 제조할 수 있다.

[0048] 본 발명의 전극 제조에는 W092/019092(1992.10.29.)에 기재되어 있는 SIC 코팅방법이 적용될 수 있다. 따라서, 아래에 설명한 것을 제외한 SIC 코팅방법의 자세한 원리 및 기타 조건은 W092/019092에 기재된 내용에 따른다.

[0049] SIC 코팅방법은 폴리일렉트롤라이트로 전처리한 기재 표면과 용매 내에 분산되어 있는 활물질, 또는 도전재 입자 사이의 분자간력을 이용한 코팅방법으로서, 기재 표면에 부착된 폴리일렉트롤라이트와 활물질, 또는 도전재 입자의 응집력이 코팅 성능을 결정하는 중요한 인자이다.

[0050] 본 발명의 SIC 코팅방법은 a) 제1용매와 폴리일렉트롤라이트를 포함하는 전처리 용액으로 전극기재의 표면을 처리하는 단계; 및 b) 상기 표면처리된 전극기재를 i) 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물, ii) 제2용매, iii) 계면활성제, 및 iv) 전해질을 포함하는 분산액으로 처리하는 단계를 포함한다.

[0051] 상기 전처리 용액의 처리 후와 분산액의 처리 후에는 물, 또는 탈이온수를 이용하여 표면을 린스(rinse)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0052] 이 때, 사용되는 전극기재, 폴리일렉트롤라이트, 활물질, 및 도전재에 관한 내용은 앞서 설명한 내용과 동일하므로 상세한 설명을 생략한다.

[0053] 다만, 상기 제1용매는 특별히 한정되지 않으며, 물인 것이 바람직하며, 알코

출원번호: 10-2005-0041033

올류, 또는 케톤류 등과 같은 극성용매일 수도 있고, 이들을 물과 혼합한 혼합용매일 수도 있다. 이 때, 상기 물은 탈이온수인 것이 바람직하다.

[0054] 상기 제1용매와 폴리일렉트롤라이트를 포함하는 전처리 용액의 농도는 폴리일렉트롤라이트의 종류에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있으나, 0.001 중량% 내지 10 중량%로 포함하는 것이 바람직하고, 0.01 중량% 내지 1 중량%로 포함하는 것이 더 바람직하다. 상기 폴리일렉트롤라이트의 농도가 0.001 중량% 미만인 경우에는 응집 개시제로서 표면 활성화의 효과가 미미하며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 함량의 증가가 무의미하다.

[0055] 상기 분산액에 포함되는 제2용매의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 물인 것이 바람직하며, 알코올류, 또는 케톤류 등과 같은 극성용매일 수도 있고, 이들을 물과 혼합한 혼합용매일 수도 있다. 이 때, 상기 물은 탈이온수인 것이 바람직하다.

[0056] 상기 제2용매는 전처리 용액에 사용된 제1용매와 동일한 것을 사용하거나, 또는 서로 다른 것을 사용할 수도 있다.

[0057] 상기 분산액에 포함되는 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물은 분산액 전체에 대하여 0.05 g/L 내지 10 g/L로 포함되는 것이 바람직하며, 0.1 g/L 내지 5 g/L로 포함되는 것이 더 바람직하다. 상기 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물의 함량이 0.05 g/L 미만인 경우에는 균일하고 치밀한 코팅층을 얻기 어려우며, 10 g/L를 초과하는 경우에는 함량의 증가에 따른 효과 증가가 없다.

출원번호: 10-2005-0041033

[0058] 상기 분산액에 포함되는 계면활성제는 활물질 또는 도전재의 응집을 막기 위한 것으로서, 특별히 한정되지 않으며, 활물질 또는 도전재와의 상용성을 고려하여 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 다만, 바람직하기로는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 또는 양쪽성 계면활성제 등을 사용할 수 있다.

[0059] 상기 분산액에 포함되는 계면활성제의 함량은 10 mM/L 내지 100 mM/L 인 것이 바람직하며, 15 mM/L 내지 50 mM/L 인 것이 더 바람직하다. 계면활성제의 함량이 10 mM/L 미만인 경우에는 활물질 또는 도전재의 응집이 발생하고, SIC 코팅의 재현성이 저하될 수 있으며, 100 mM/L를 초과하는 경우에는 전극의 전기적 물성이 저하될 수 있다.

[0060] 상기 분산액에 포함되는 전해질은 분산액의 부분적 불안정화 (destabilization)를 위하여 첨가되는 것으로서, 필요에 따라 다양하게 선택할 수 있는 것이나, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 스트론튬, 암모늄, 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 불화물, 염화물, 브롬화물, 또는 요오드화물인 것이 바람직하고, 질산염(nitrates), 황산염(sulfates), 카르복시산, 아세테이트, 또는 이들의 염 등도 바람직하며, KCl, NH_4NO_3 , CaCl_2 , K_2SO_4 , 또는 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 인 것이 더 바람직하다.

[0061] 상기 전해질은 해리되는 양이온과 음이온을 고려하여 전극의 용도에 따라 적절하게 선택되어야 한다. 예를 들면, Na^+ 과 Cl^- 이온이 해리되는 전해질은 리튬

출원번호: 10-2005-0041033

전지용 전극의 제조방법에 사용하지 않는 것이 바람직하다. 상기 전해질은 1종으로 사용될 수 있고, 2종 이상이 혼합되어 사용될 수도 있다.

[0062] 상기 분산액에 포함되는 전해질의 함량은 0.01 mole/L 내지 0.1 mole/L인 것이 바람직하며, 대략 0.04 mole/L 내지 0.06 mole/L인 것이 더 바람직하다. 전해질의 함량이 0.01 mole/L 미만인 경우에는 분산액의 불안정화가 이루어지지 않아, 기관 유도응결(substrate induced coagulation)이 이루어지지 않고, 0.1 mole/L를 초과하는 경우에는 분산액의 급속한 자체 응결현상이 일어나 코팅 전에 분산액이 침전되는 현상이 발생할 수 있다.

[0063] 도 4는 SIC 코팅방법을 이용한 본 발명의 전극 제조공정의 일 예를 나타낸 공정도이다. 도 4에서 보는 것과 같이, 전극기재(40)를 전처리 용액(41)에 담지하여 표면처리를 하면 표면에 폴리일렉트롤라이트(42)가 부착된다(step A). 이를 물(43)로 rinse한 후(step B), 다시 활물질, 도전재, 또는 활물질과 도전재의 혼합물이 분산된 분산액(44)에 침지하면 폴리일렉트롤라이트와 활물질, 또는 도전재와의 분자간 인력에 의해 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물(45)이 표면에 부착되고(step C), 이를 다시 물(46)로 rinse하여 코팅층을 형성한다(step D). 이러한 공정을 반복하여 원하는 횟수만큼, 원하는 두께로 활물질과 도전재의 층을 형성할 수 있다.

[0064] 다만, 상기 도 4에는 전처리 용액과 분산액으로 전극기재의 표면을 처리하는 방법의 예로서 가장 바람직한 침지 방법만을 도시하였으나, 이는 발명의 내용을 설명하기 위한 것으로서, 전극기재의 표면을 처리하는 방법이 이에 한정되는 것은 아

출원번호: 10-2005-0041033

니며, 분사, 도포, 또는 침지 등의 여러가지 방법이 사용될 수 있다.

[0065] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0066] [실시예]

[0067] 실시예 1

[0068] 10mm × 10mm 넓이의 스테인레스 스틸 그리드를 작용전극의 집전체(전극기재)로서 사용하였다.

[0069] 활물질로는 나노 사이즈의 리튬티타네이트($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 나노파우더 (NEI Corporation, USA)를 사용하였으며, 도전재로는 카본블랙 "XE2" (Degussa, Germany)을 사용하였다.

[0070] SIC 코팅에 사용된 전처리 용액, 분산액, 및 각 코팅 단계 이후의 수세 공정에 사용된 증류수는 탈이온화수를 사용하였다.

[0071] (전처리용액의 제조)

[0072] 젤라틴 (Fluka, type A, Bloom 180)을 60 °C의 증류수에 용해시켜서, 0.2 중량%의 농도의 폴리일렉트롤라이트 수용액을 제조하였다. 또한, 상기 젤라틴 수용액에 0.1M의 수산화칼륨 수용액을 첨가하여 전처리 용액의 pH를 8.85로 조정하였다.

[0073] (도전재 분산액의 제조)

출원번호: 10-2005-0041033

[0074] 상온에서 100 ml의 증류수에 세틸트리메틸암모늄브로마이드(Aldrich) 0.66 g을 용해시킨 후, 1.00 g의 카본블랙 "Printex XE2" (BET surface $965 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)를 첨가하고, turbo mixer (13,000 rpm)로 10분 간 혼합하여 분산시켰다. 여기에 다시 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (p.a. grade, Merck, Germany) 0.41g을 첨가하여 녹인 후, 15분간 초음파 처리하여 도전재 분산액을 제조하였다.

[0075] (활물질 분산액의 제조)

[0076] 활물질층을 형성하기 위한 활물질 분산액은 카본블랙 대신에 1.00 g의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (NEI, USA)를 사용한 것을 제외하고는 상기 도전재 분산액의 제조공정과 동일한 공정으로 활물질 분산액을 제조하였다.

[0077] (SIC 코팅)

[0078] SIC 코팅방법을 이용하여 상기 준비된 전극기재 위에 도 4와 같은 공정에 따라 활물질층, 및 도전재층을 차례로 형성하였다.

[0079] 먼저, 준비된 전처리 용액에 상기 전극기재를 2분간 침지하였으며, 전체 표면이 고르게 침지되도록 상기 전극기재를 약간 휘저어 주었다.

[0080] 전극기재의 표면에 과량으로 부착된 폴리일렉트롤라이트는 탈이온수에 2, 3회 침지하여 씻어내었다.

[0081] 상기 전처리된 전극기재를 전처리시와 동일한 방법으로 활물질 분산액에 2분간 침지하였으며, 과량으로 부착된 활물질 입자는 탈이온수에 2, 3회 침지하여 씻

출원번호: 10-2005-0041033

어내어 전극기재 표면에 활물질층을 코팅하였다.

[0082] 상기 활물질층이 코팅된 전극기재를 다시 전처리 용액에 동일한 방법으로 2분간 침지하고, 과량의 폴리일렉트롤라이트를 탈이온수로 수세하고, 동일한 방법으로 도전재 분산액에 2분간 침지하고, 과량의 도전재를 탈이온수로 수세하여 활물질층 표면에 도전재층을 형성하였다.

[0083] 상기 처리된 집천제를 60 내지 80 °C의 온도에서 건조하여 전극기재 위에 활물질층, 도전재층 및 활물질층이 차례로 형성된 전극을 제조하였다.

[0084] 상기 제조된 전극에 대하여 측정한 상기 활물질층, 및 도전재층의 평균 두께는 각각 1.5 μm , 및 0.75 μm 였으며, 활물질의 함량은 2.67 g/m^2 , 도전재의 함량은 1.46 g/m^2 이었다.

[0085] 실시예 2

[0086] SIC 코팅방법을 이용하여 전극기재 위에 활물질층, 및 도전재층을 각각 한층씩 더 적층한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

[0087] 상기 제조된 전극에 대하여 측정한 상기 활물질층의 두께는 각각 1.5 μm , 및 1.5 μm , 상기 도전재층의 두께는 각각 0.75 μm , 및 0.75 μm 였으며 활물질의 함량은 5.33 g/m^2 , 도전재의 함량은 2.92 g/m^2 이었다.

[0088] 실시예 3

[0089] SIC 코팅을 위한 전처리 용액의 폴리일렉트롤라이트로서, 폴리비닐알코올

출원번호: 10-2005-0041033

"Mowiol8-88" (HOECHST)를 0.2 중량%의 농도로 포함하는 고분자 수용액을 사용하였으며, 0.1M의 수산화칼륨 수용액을 이용하여 상기 고분자 수용액의 pH를 8.85로 조정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

[0090] 상기 제조된 전극에 대하여 측정한 상기 활물질층, 및 도전재층의 평균 두께는 각각 $0.5\ \mu\text{m}$, 및 $0.4\ \mu\text{m}$ 였으며, 활물질의 함량은 $1.3\ \text{g/m}^2$, 도전재의 함량은 $0.7\ \text{g/m}^2$ 이었다.

[0091] 실시예 4

[0092] SIC 코팅을 위한 전처리 용액의 폴리일렉트롤라이트로서, 폴리아크릴아미드 (ALDRICH) 0.2 중량%를 포함하는 고분자 수용액을 사용하였으며, 0.1M의 수산화칼륨 수용액을 이용하여 상기 고분자 수용액의 pH를 8.85로 조정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

[0093] 단, 활물질 분산액 및 도전재 분산액에는 세틸트리메틸암모늄브로마이드 대신에 음이온성 계면활성제인 Aerosol OT (Cyanamid)를 0.2 중량%로 사용하였다.

[0094] 상기 제조된 전극에 대하여 측정한 상기 활물질층, 및 도전재층의 평균 두께는 각각 $0.5\ \mu\text{m}$, 및 $0.4\ \mu\text{m}$ 였으며, 활물질의 함량은 $1.2\ \text{g/m}^2$, 도전재의 함량은 $0.8\ \text{g/m}^2$ 이었다.

[0095] 실시예 5

[0096] SIC 코팅을 위한 전처리 용액의 폴리일렉트롤라이트로서, 카르복시메틸셀룰

출원번호: 10-2005-0041033

로오스의 나트륨염 (FLUKA) 0.2 중량%를 포함하는 고분자 수용액을 사용하였으며, 0.1M의 수산화칼륨 수용액을 이용하여 상기 고분자 수용액의 pH를 8.85로 조정하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

[0097] 상기 제조된 전극에 대하여 측정된 상기 활물질층, 및 도전재층의 평균 두께는 각각 $0.5\ \mu\text{m}$, 및 $0.3\ \mu\text{m}$ 였으며, 활물질의 함량은 $1.2\ \text{g/m}^2$, 도전재의 함량은 $0.8\ \text{g/m}^2$ 이었다.

[0098] 실시예 6

[0099] 0.5 g의 카본블랙 "Printex XE2" (BET surface $965\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$)과 0.5 g의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (NEI, USA)를 첨가하여 도전재 및 활물질의 혼합 분산액을 제조하고, 코팅공정을 2회 반복한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

[0100] 상기 제조된 전극에 대하여 측정된 상기 활물질층, 및 도전재의 혼합층의 평균 두께는 각각 $1.5\ \mu\text{m}$ 였으며, 활물질의 함량은 $2.67\ \text{g/m}^2$, 활물질 및 도전재의 총 함량은 $4.13\ \text{g/m}^2$ 이었다.

[0101] 비교예 1

[0102] 리튬티타네이트($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (NEI Corporation, USA) 91 중량부, 도전재인 Graphite(KS6, Lonza G + T) 6 중량부, 및 바인더인 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF, Aldrich) 3 중량부를 용매인 NMP(Aldrich)와 혼합하고, 24시간 동안 서서히

출원번호: 10-2005-0041033

교반하여, 걸죽한 꿀 정도의 점도를 가지는 슬러리를 제조하였다.

[0103] 상기 제조된 활물질 슬러리를 피펫으로 10mm × 10mm 넓이의 스테인레스 스틸 그리드(전극기재) 위에 도포하였다.

[0104] 상기 슬러리가 도포된 전극기재를 120 °C에서 2시간 동안 pre-dry하고, 120 °C의 진공 하에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조한 전극에 대해 압력을 가하거나 칼렌더링을 행하지 않았다.

[0105] 상기 제조된 전극에 대하여 측정한 상기 활물질 코팅층의 두께는 각각 20 μm 였으며, 활물질의 함량은 65.2 g/m^2 , 활물질 및 도전재의 총 함량은 71.6 g/m^2 이었다.

[0106] SIC 코팅방법으로 제조된 실시예 1 내지 6의 전극은 일반적인 슬러리코팅방법으로 제조된 비교예 1의 전극에 비해 얇고 균일한 코팅층이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0107] 상기 실시예 1, 및 비교예 1에 따라 제조된 전극을 120 °C 진공상태에서 24시간 동안 건조한 후, 1M 농도의 LiClO_4 를 포함하는 에틸렌카보네이트:디에틸카보네이트의 혼합용매 (EC:DEC = 1:1)를 전해액으로 하여 각각 반쪽전지(half cell)를 제조하였다.

[0108] 상기 제조된 전지에 대하여, Adesys Electrochemicla Research Station Model 1612를 이용하여 1000 내지 2000 mV vs. Li/Li^+ 의 범위에서 $50 \mu\text{Vs}^{-1}$ 의 속도

출원번호: 10-2005-0041033

로 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammograms, CVs)을 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0109] 상기 실험은 열린 회로 전위(open circuit potential) (OCP)에서 시작하였으며, 상온($25 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 아르곤 가스를 함유하는 글로브 박스 내에서 실시하였다.

[0110] 도 5에서 보는 것과 같이, 실시예 1과 비교예 1의 전극은 모두 1550mV vs. Li/Li⁺ 에서 화학적으로 가역적인 피크 쌍을 보이고 있으나, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전극이 보다 샤프한 피크 쌍을 나타내고, 애노딕(anodic) 및 캐소딕(cathodic) 피크 포텐셜 사이에 차이가 적어 명백히 우수한 kinetics를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0111] 또한, 실시예 1에 따라 제조된 전극에 대하여 동일한 장치를 이용하여 정전류 상태의 충방전 사이클링을 측정하였으며, 사이클링 전류는 각각 0.1, 및 10.0 C-rate에서 측정하였으며, 다른 조건은 CVs 측정시와 동일하게 하였다.

[0112] 도 6은 0.1 C-rate 로 측정한 정전류 사이클링 측정 그래프이며, 도 7은 10.0 C-rate 로 측정한 정전류 사이클링 측정 그래프이다.

[0113] 도 6 및 도 7에서 충방전 사이클링 측정에서 충전과 방전은 각각 Li₄Ti₅O₁₂ 전극의 lithiation 및 delithiation에 해당한다.

[0114] 도 6으로부터 본 발명의 전극이 30 사이클까지 평균 130 mAh/g 전지용량을 유지하는 우수한 전지특성을 나타내는 것을 볼 수 있으며, 도 7에서도 안정한 충방전 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다.

출원번호: 10-2005-0041033

【발명의 효과】

[0115] 본 발명의 전극은 SIC 코팅방법으로 제조되어 얇은 두께의 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물의 층을 형성할 수 있으며, 이로부터 제조되는 전지의 특성도 우수한 장점을 가진다. 또한 SIC 코팅방법을 이용한 전극의 제조방법은 점도를 조절할 필요가 없으며, 전극의 코팅 두께를 수nm 크기에서 수 μm 크기까지 자유자재로 조절이 용이하고, 습도가 통제된 분위기를 요구하지 않으므로, 공정이 편리한 장점을 가진다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- a) 전극기재,
 - b) 활물질,
 - c) 도전재, 및
 - d) 상기 전극기재에 활물질, 및 도전재를 부착시키는 폴리일렉트롤라이트 (polyelectrolyte)
- 를 포함하는 전극.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 폴리일렉트롤라이트는

- i) 수용성 고분자,
- ii) 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트,
- iii) 비대전 수용성 거대분자, 및
- iv) 음이온으로 대전된 고분자

로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 물질인 전극.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

- i) 상기 수용성 고분자는 젤라틴, 암모늄그룹을 가지는 폴리아크릴레이트, 및 알부민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

출원번호: 10-2005-0041033

ii) 상기 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 아미노아크릴레이트의 염 또는 4급 생성물의 공중합체, 및 암모늄그룹 또는 치환된 암모늄 그룹을 포함하는 다른 폴리일렉트롤라이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

iii) 상기 비대전 수용성 거대분자는 아가(agar), 전분(starch), 펙틴(pectin), 및 덱스트란(dextran)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 다당류(polysaccharides), 알긴산 등과 같은 슈거폴리머(sugar polymer), 폴리아크릴아미드(polyacrylamides), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidones, polyvinylalcohols), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycols), 폴리에틸렌글리콜 에테르(polyethylene glycol ether), 에피클로로히드린이미다졸 부가물(epichlorohydrin-imidazole adduct), 및 폴리비닐이미다졸(polyvinyl imidazoles)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

iv) 상기 음이온으로 대전된 고분자는 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 인산폴리비닐(polyvinylphosphoric acid)로 이루어진 군에서 선택되는 폴리카르복시산의 알칼리염, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염(sodium salts of carboxymethylcellulose), 알긴산의 나트륨염(sodium salts of alginic acid), 및 만누론산(mannuronic acid)과 글루쿠론산(glucuronic acid)의 공중합체(a copolymer of and)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 전극.

출원번호: 10-2005-0041033

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 전극은 전극기재의 표면에 폴리일렉트롤라이트에 의해 부착된 활물질층, 및 도전재층을 포함하며, 상기 활물질층 및 도전재층은 적어도 1회 교대로 배열된 형태인 전극.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 활물질층은 10 nm 내지 10 μm 의 두께를 가지고, 상기 도전재층은 10 nm 내지 5 μm 의 두께를 가지는 것인 전극.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 전극은 전극기재의 표면에 폴리일렉트롤라이트에 의해 부착된, 활물질과 도전재의 혼합층을 포함하는 것인 전극.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 활물질과 도전재의 혼합층은 10 nm 내지 10 μm 의 두께를 가지는 것인 전극.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 전극기재는 스테인레스스틸, 구리, 티탄, 알루미늄 및 ITO로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 집전체인 전극.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 활물질은 리튬티타네이트, 리튬코발테이트, 및 리튬망가네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 전극.

출원번호: 10-2005-0041033

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 도전재는 카본블랙, 및 활성탄소(activated carbon)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 전극.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 전극은 전지, 슈퍼커패시터, 또는 연료전지용인 전극.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 전극은 기판유도응결(SIC) 코팅방법에 따라 제조되는 것인 전극.

【청구항 13】

SIC 코팅 방법을 이용하여 전극기재의 표면 위에 활물질층, 도전재층, 또는 활물질과 도전재의 혼합층을 코팅하는 단계를 포함하는 전극의 제조방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 전극기재는 스테인레스스틸, 구리, 티탄, 알루미늄 및 IT0로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 전극의 제조방법.

【청구항 15】

제13항에 있어서, 상기 활물질은 리튬티타네이트, 리튬코발테이트, 및 리튬 망가네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 전극의 제조방법.

【청구항 16】

제13항에 있어서, 상기 도전재는 카본블랙, 및 활성탄소(activated carbon)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 전극의 제조방법.

【청구항 17】

제13항에 있어서, 상기 SIC 코팅방법은

a) 제1용매와 폴리일렉트롤라이트를 포함하는 전처리 용액으로 전극기재의 표면을 처리하는 단계; 및

b) 상기 표면처리된 전극기재를 i) 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물, ii) 제2용매, iii) 계면활성제, 및 iv) 전해질을 포함하는 분산액으로 처리하는 단계

를 포함하는 것인 전극의 제조방법.

【청구항 18】

제17항에 있어서, 상기 폴리일렉트롤라이트는

i) 수용성 고분자,

ii) 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트,

iii) 비대전 수용성 거대분자, 및

iv) 음이온으로 대전된 고분자

로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 물질인 전극의 제조방법.

【청구항 19】

제17항에 있어서,

i) 상기 수용성 고분자는 젤라틴, 암모늄그룹을 가지는 폴리아크릴레이트, 및 알부민으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

ii) 상기 양이온으로 대전된 폴리일렉트롤라이트는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드와 아미노아크릴레이트의 염 또는 4급 생성물의 공중합체, 및 암모늄그룹 또는 치환된 암모늄 그룹을 포함하는 다른 폴리일렉트롤라이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

iii) 상기 비대전 수용성 거대분자는 아가(agar), 전분(starch), 펙틴(pectin), 및 덱스트란(dextran)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 다당류(polysaccharides), 알긴산 등과 같은 슈거폴리머(sugar polymer), 폴리아크릴아미드(polyacrylamides), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidones, polyvinylalcohols), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycols), 폴리에틸렌글리콜 에테르(polyethylene glycol ether), 에피클로로히드린이미다졸 부가물(epichlorohydrin-imidazole adduct), 및 폴리비닐이미다졸(polyvinyl imidazoles)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

iv) 상기 음이온으로 대전된 고분자는 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 인산폴리비닐(polyvinylphosphoric acid)로 이루어진 군에서 선택되는 폴리카르복시산의 알칼리염, 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨염(sodium salts of

출원번호: 10-2005-0041033

carboxymethylcellulose), 알긴산의 나트륨염(sodium salts of alginic acid), 및 만누론산(mannuronic acid)과 글루쿠론산(glucuronic acid)의 공중합체(a copolymer of and)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상

인 전극의 제조방법.

【청구항 20】

제17항에 있어서, 상기 전처리 용액은 상기 폴리일렉트롤라이트를 0.001 중량% 내지 10 중량%로 포함하는 것인 전극의 제조방법.

【청구항 21】

제17항에 있어서, 상기 분산액은 활물질, 도전재, 또는 이들의 혼합물 0.05 g/L 내지 10 g/L, 계면활성제 10 mM/L 내지 100 mM/L, 및 전해질 0.01 mole/L 내지 0.1 mole/L 를 포함하는 것인 전극의 제조방법.

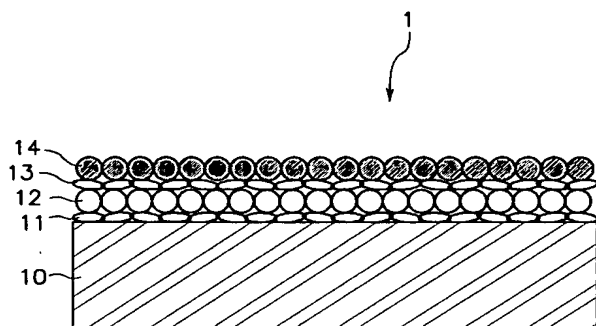
【청구항 22】

제13항에 있어서, 상기 전극은 전지, 슈퍼커패시터, 또는 연료전지용 전극인 전극의 제조방법.

출원번호: 10-2005-0041033

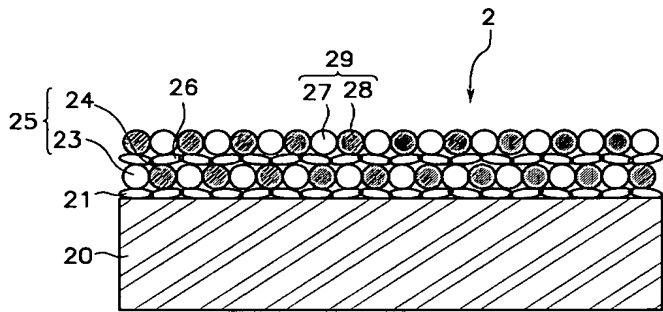
【도면】

【도 1】



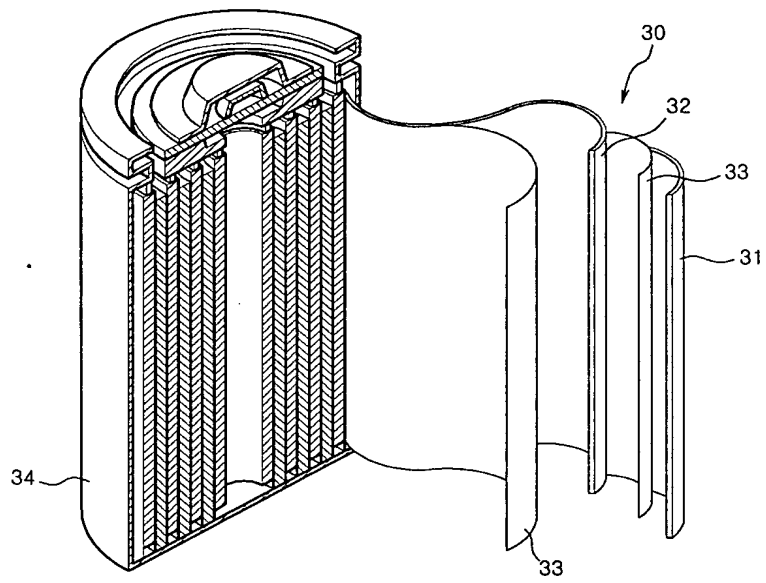
출원번호: 10-2005-0041033

【도 2】

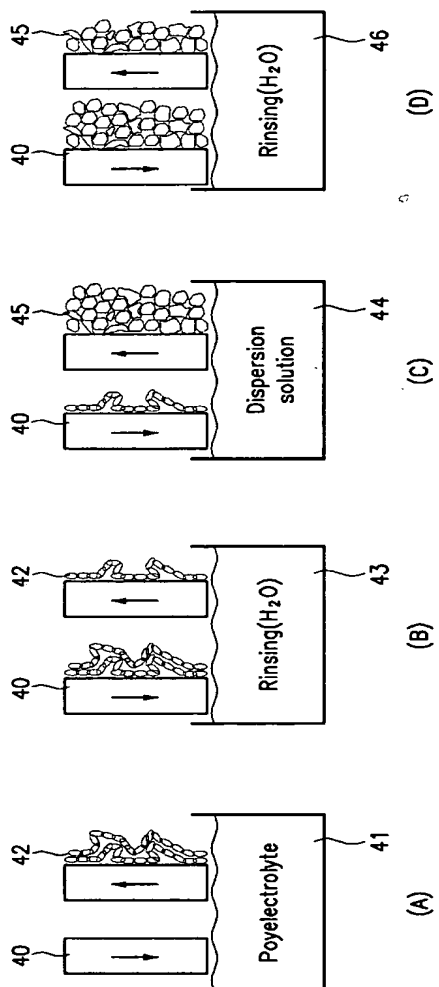


출원번호: 10-2005-0041033

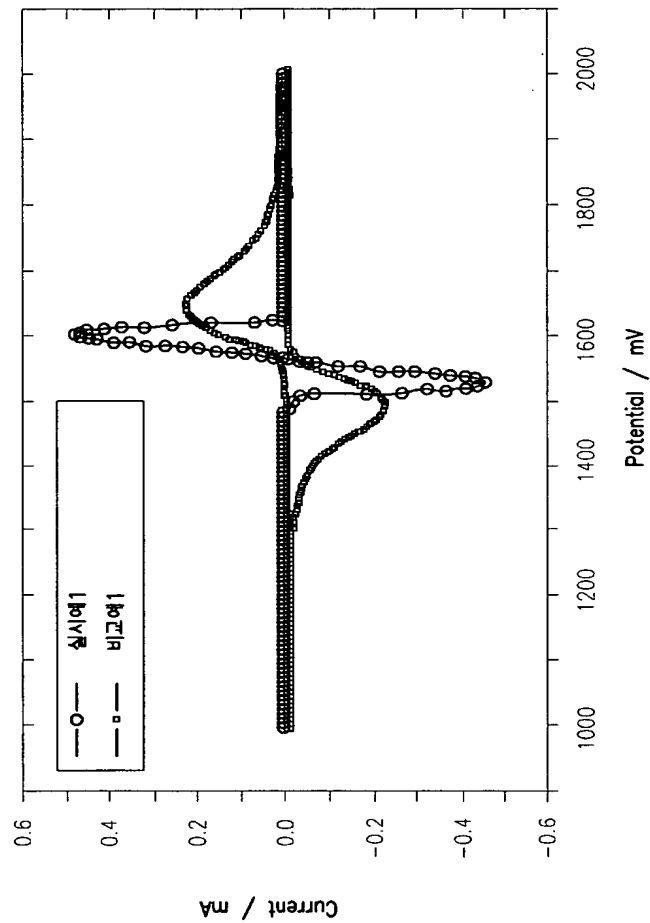
【도 3】



【도 4】

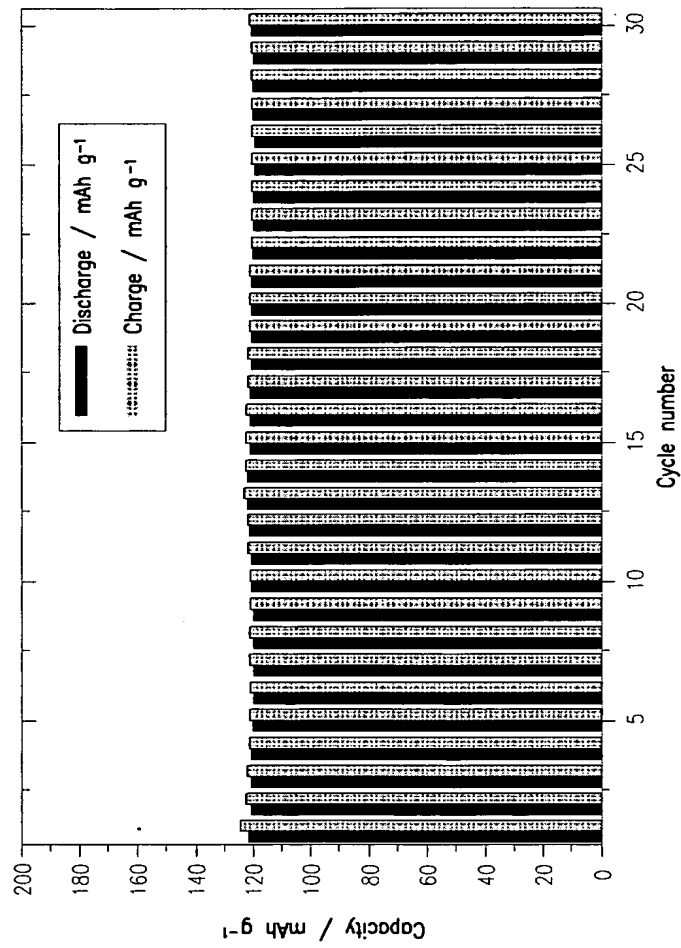


【도 5】



출원번호: 10-2005-0041033

【도 6】



출원번호: 10-2005-0041033

【도 7】

